Weydemann

Lane Medical Library

# Über das sogenannte tierische Gummi

## und seine Darstellbarkeit aus Eiweiss.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

in der

Medizin, Chirurgie und Geburtshülfe

vorgelegt der

hohen medizinischen Fakultät der Universität Marburg

von

Heinrich Weydemann

pract. Arzt aus Berne (Oldenburg).

---

30. Januar 1896.

---

Marburg.

Universitäts-Buchdruckerei (R. Friedrich).

1896.

# Über das sogenannte tierische Gummi
## und seine Darstellbarkeit aus Eiweiss.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

in der

Medizin, Chirurgie und Geburtshülfe

vorgelegt der

hohen medizinischen Fakultät der Universität Marburg

von

Heinrich Weydemann
pract. Arzt aus Berne (Oldenburg).

---

30. Januar 1896.

---

Marburg.
Universitäts-Buchdruckerei (R. Friedrich).
1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/uberdassogenannt0000hein

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Aus den Arbeiten von Eichwald, Landwehr, Hammarsten, Loebisch und anderen ist es bekannt, dass aus einigen zusammengesetzten Eiweisskörpern sich Körper abspalten lassen, die sich ähnlich wie Polysaccharide verhalten, indem sie, mit verdünnten Mineralsäuren längere Zeit gekocht die Fähigkeit erhalten, wie die Monosaccharide Kupferoxydhydrat in alkalischer Lösung zu reduciren.

Ein solches Kohlehydrat wurde zuerst von H. A. Landwehr rein, d. h. stickstofffrei dargestellt, der fand, dass es 40,9 % C und 7,37 % H enthielt und der ihm die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zuschrieb. Wegen der Aehnlichkeit, die das Kohlehydrat mit Pflanzengummi hatte, nannte er es tierisches Gummi. Als Ausgangsmaterial benutzten Landwehr und die meisten Forscher nach ihm Mucin oder mucinähnliche Substanzen. Landwehr selbst stellte sein tierisches Gummi zuerst aus dem Mucin aus der Submaxillarisdrüse des Rindes dar, gewann es dann aber auch aus foetalem Schleimgewebe, aus dem Mucin der Weinbergschnecke, aus dem schleimigen Inhalt einer Cyste aus der Nähe des Kniegelenks, aus einer Vaginalcyste und endlich aus Chondrin. Loebisch erhielt tierisches Gummi aus Mucin, das er aus der Achillessehne des Rindes darstellte, Hammarsten aus dem Mantel- und Fussmucin der Weinbergschnecke. Später fand Landwehr das tierische Gummi constant in geringer Menge im normalen menschlichen Harn, eine Angabe, die Baisch dann bestätigte. Endlich soll es nach Landwehr noch in geringer Menge in allen tierischen Geweben vorkommen; er konnte es nachweisen im Gehirn, in der Niere, in der Milz, in der Leber und im Pankreas.

Aus neuester Zeit finden sich über die Abspaltung kohlehydratartiger Substanzen aus Eiweisskörpern nur wenige Arbeiten. So fand Kossel, dass die von ihm aus der Thymusdrüse erhaltene Adenylsäure Laevulinsäure giebt, und endlich will Pavy tierisches Gummi aus allen möglichen einfachen und zusammengesetzten Eiweisskörpern erhalten haben.

In Folge dieser letzteren Arbeit[1]) stellte ich mir auf Anregung von Prof. Fr. Müller die Aufgabe die Versuche Pavys zu wiederholen und womöglich das tierische Gummi rein darzustellen und seine Eigenschaften zu studiren. Es sei daher erlaubt, auf die Arbeitsmethoden Pavys etwas genauer einzugehen.

Das Ausgangsmaterial, das Pavy zunächst und vorwiegend benutzte war Hühnereiweiss, das er durch Kochen mit schwach essigsaurem Wasser coagulirte und durch öfteres Auskochen mit Alkohol von dem anhängenden Traubenzucker befreite. Das so erhaltene, getrocknete Eiweiss wurde sehr fein zerrieben und nach einigem Stehen mit 10procentiger Kalilauge ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Auf das sorgfältige Zerreiben legt Pavy ganz besonderen Wert, damit nicht grössere Partikel der Einwirkung der Lauge entgehen. Nach dem Kochen giesst er die Flüssigkeit in eine grosse Menge Alkohol und lässt den entstehenden Niederschlag bis zum anderen Tage sich absetzen. Diesen Niederschlag sieht nun Pavy für identisch mit dem tierischen Gummi Landwehrs an wegen folgender Eigenschaften und Reaktionen. Der Körper stellt eine harzige, gummiartige Masse dar, ist in Wasser klar und leicht löslich, ist durch Jod nicht färbbar, reducirt selbst nicht, sondern erst nach längerem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren und giebt mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung einen hellblauen, beim Kochen nicht schwarz werdenden Niederschlag. Ob dieser Körper aber auch stickstofffrei war giebt Pavy nicht an; er erwähnt nur, bei genügend feinem Zerreiben des Eiweisses habe er nach dem Spalten des oben beschriebenen Körpers mit 10 procentiger Schwefelsäure keine Biuretreaktion mehr erhalten.

1) Physiology of the Carbohydrates. London 1894.

Durch Behandeln der verschiedensten Eiweisskörper mit Kalilauge und dann mit Schwefelsäure in der angeführten Weise oder auch mit Schwefelsäure allein, gelang es Pavy stets, einen reducirenden Körper zu erhalten und er kommt deshalb zu dem Schluss, dass alle Eiweisskörper glucosidischer Natur seien und beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in einen stickstoffhaltigen und einen stickstofffreien Körper zerfallen. Nur aus Casein erhielt er so wenig reducirende Substanz, dass er glaubt, dass das Casein schon der N haltige Bestandteil eines Glucosides sei, als dessen N freien Paarling er die Lactose ansieht.

Die Mengen des reducirenden Körpers, die Pavy aus verschiedenen Eiweisskörpern durch Behandeln mit Kalilauge und Schwefelsäure erhielt, waren, durch Titriren mit einer von ihm angegebenen amoniakalischen Kupferlösung ermittelt, folgende: er erhielt aus

Eieralbumin 3 %
Vitellin aus Eidotter 3 %
Proteiden aus Blutserum 1,6 %
Proteid aus Bohnen 9,1 %
Gluten aus Weizenmehl 6 %
Fibrin 2,207—2,27 %
Mucin aus Glaskörperflüssigkeit aus Schaf- uud Ochsenaugen 2,74—2,96 %
Casein nur 0,2—0,4 %
Gelatine nichts.

Angaben über die Menge des tierischen Gummis, das sich aus den verschiedenen Eiweisskörpern erhalten lässt, finden sich in der Arbeit Pavys nicht.

Bei der Wiederholung dieser Versuche kam es nun darauf an, einesteils womöglich das tierische Gummi aus einfachen und zusammengesetzten Eiweisskörpern darzustellen, andernteils zu constatiren, ob der von Pavy erhaltene Körper wirklich mit dem tierischen Gummi Landwehrs identisch ist. Dies letztere um so mehr, als es auffällig erschien, dass ein Körper, der nach den früheren Autoren bei der Darstellung aus Mucin oder mucinähnlichen Substanzen sich nur durch umständliche Reinigungsmethoden von den begleitenden Eiweisskörpern trennen

lässt, durch einfaches Kochen von Eiweiss mit Kalilauge in grösseren Mengen und rein sollte erhalten werden können. Ferner sollte in den folgenden Versuchen noch versucht werden, festzustellen, ob das tierische Gummi resp. der reducirende Körper sich auch aus genuinen Eiweisskörpern abspalten lässt, oder nur aus Proteiden wie z. B. aus Mucinen, Nucleinen etc.

Ehe aber zu den Versuchen geschritten wurde, das tierische Gummi selbst darzustellen, wurde ein Vorversuch in der Art gemacht, dass nach Pavys Vorschrift coagulirtes und mit Alkohol von Zucker befreites Hühnereiweiss mit 3procentiger Schwefelsäure 3 Std. lang im Kochschen Dampfkochtopf erhitzt wurde. Durch eine auf dem Stopfen des Kolbens aufgesetzte lange Glasröhre wurde dabei verhindert, dass durch Wasserverdunstung die Säure sich stärker concentrirte. Es zeigte sich, dass sich hierbei in der That ein reducirender Körper gebildet hatte. Ueber die allerdings vergeblichen Versuche, diesen Körper rein darzustellen und zur Krystallisation zu bringen, wird weiter unten berichtet werden.

Bevor die Versuche von Pavy wiederholt wurden, wurde versucht, auf einem anderen Wege zur Darstellung von tierischem Gummi zu gelangen, der sich mehr an das Verfahren der früheren Autoren, besonders an das von Landwehr und Hammarsten anschliesst.

Um mit grösseren Substanzmengen arbeiten zu können, wurde davon abgesehen, nach Pavys Vorschrift coagulirtes Eiweiss zu benutzen; es wurde vielmehr aus der Apotheke bezogenes, offizinelles Albumen ovi siccum verarbeitet.

Beim ersten Versuch in kleinerem Massstabe wurden 100 g solchen Eiweisses mit 100 g Kalihydrat und 1 l Wasser angesetzt und unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehengelassen. Es trat alsbald eine Lösung des Eiweisses ein, wobei sich starker Ammoniakgeruch entwickelte und endlich ein grauer Bodensatz übrig blieb. Von diesem wurde nach 6 Tagen abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Essigsäure etwas angesäuert. Von dem reichlich abgeschiedenen Alkalialbuminat wurde abfiltrirt, dem Filtrat noch so lange Essigsäure zugesetzt, als noch ein weiterer Niederschlag von Albuminat

erfolgte und wieder filtrirt. Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und da sich noch Eiweiss abgeschieden hatte, wieder filtrirt. Nun wurde mit Kalilauge fast neutralisirt und bei ganz schwach saurer Reaktion bis zum Auftreten eines Salzhäutchens eingeengt. Eine Probe ergab, dass sich bei diesem Verfahren keine reducirende Substanz abgespalten hatte. Nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen Krystallen von schwefelsaurem Kali abfiltrirt und die Flüssigkeit unter abwechselndem Eindampfen und Krysstallisirenlassen auf Syrupconsistenz gebracht.

Der Syrup wurde dann in eine reichliche Menge Alkohol gegossen, wobei eine feinflockige Fällung entstand, die beim Umrühren gröber flockig wurde und alsbald als zähe Masse am Glasstabe hängen blieb. Am anderen Morgen war der darüberstehende Alkohol ganz klar geworden und konnte abgegossen werden. Die gefällte Masse war in Wasser leicht löslich und eine Probe davon gab, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die Abspaltung einer reducirenden Substanz. Der abgegossene Alkohol hinterliess nach dem Verdunsten eine braune Masse, aus der sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine reducirende Substanz erhalten liess.

Die gefällte Masse wurde in Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt, wobei wieder eine zähe Masse entstand, während der darüber stehende Alkohol auch diesmal keine Substanz aufgenommen hatte, die mit Schwefelsäure gekocht, einen reducirenden Körper ergeben hätte.

Der Alkoholniederschlag wurde wieder in Wasser gelöst, dann mit essigsaurem Natron und Eisenchlorid versetzt und nach dem Neutralisiren zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von reichlich ausgeschiedenen braunen Flocken abfiltrirt, wobei ein klare, gelbe Flüssigkeit resultirte, die aber noch die Biuretreaktion gab, jedoch keine Fällung mehr mit Ferrocyankalium und Essigsäure. Die Flüssigkeit wurde eingeengt und mit Alkohol versetzt, worauf ein weisser Niederschlag entstand der sich alsbald in groben Flocken absetzte.

Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Er war in Wasser sehr

leicht löslich, gab geringe Biuretreaction und mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung einen hellblauen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzte. Mit verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade behandelt ergab er eine starke Reduktion; dieselbe war schon nach 1/4 stündigem Erhitzen deutlich nachweisbar, aber nach einstündigem viel stärker. Die einfache Lösung in Wasser ohne vorheriges Kochen mit einer Säure liess keine Reduction erkennen. Diastase, die Stärkekleister in kurzer Zeit spaltete, wirkte auf die Substanz nicht ein. Eine Drehung des polarisirten Lichtes durch die wässerige Lösung liess sich nicht nachweisen.

Stimmte die Substanz so in mancher Beziehung mit dem tierischen Gummi überein, so zeigte die Laseignesche Probe doch einen Gehalt von Stickstoff an. Da die Substanz auch eine, wenn auch nur schwache, Biuretreaktion gab, so könnte dieser Stickstoff auf beigemengtes Eiweiss bezogen werden, doch schien der Ausfall der Laseigneschen Probe gegenüber dem der Eiweissreaktionen zu stark, um allen Stickstoff auf Eiweiss beziehen zu können.

Der Aschegehalt der Substanz war sehr bedeutend, er betrug 61,8 %. Die Asche bestand zum grössten Teil aus Sulfaten, die wegen ihrer schweren Löslichkeit in Alkohol stets mit der Substanz wieder ausfielen. Um diese Salze womöglich zu entfernen wurde die Sustanz dialysirt. Aber dieser Weg zur Reinigung erwies sich als ungangbar, da die Substanz selbst sehr leicht diffundirte. Es musste daher die Substanz mit ihrem Aschegehalt weiter untersucht werden und zwar ging dies um so eher, als bei der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung und bei einer Zuckerbestimmung die Anwesenheit anorganischer Salze weiter nicht stört.

Die Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 5,628 %; bei 0,2089 g. aschefreier Substanz betrug die Stickstoffmenge 0,01176 g. Würde nun aller Stickstoff auf Eiweiss bezogen und dabei ein Stickstoffgehalt des Eiweisses von 16 % gerechnet, so würde die Substanz 35 % Eiweiss enthalten haben, eine Menge bei der die Eiweissreaktionen bedeutend stärker hätten ausfallen müssen, als es in der That der Fall war. Es erschien daher wohl gerechtfertigt der als tierisches Gummi angesprochenen Substanz selbst einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Stickstoff zuzuschreiben resp. eine andere Nhaltige Verunreinigung als Eiweiss anzunehmen.

Dass aber das letztere nicht sehr wahrscheinlich war, ging aus der Zuckerbestimmung hervor. Es wurden 0,5100 g Substanz = 0,1948 g aschefreie Sustanz mit 10 procentiger Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade im Kolben mit aufgesetzter langer Röhre erhitzt. Nach dem Neutralisiren ergab sich beim Titriren mit Fehlingscher Lösung ein Gehalt an reducirender Substanz, die 0,1600 g Dextrose gleich kam. Es berechnet sich also ein Rest von 0,0384 g. Wird dieser als verunreinigendes Eiweiss angesehen, so hätte es, zu 16% Stickstoff gerechnet, 0,00614 g N enthalten. Die Stickstoffbestimmung der Substanz hatte aber einen Gehalt von 5,628 % gegeben = 0,011 g bei 0,1948 g aschefreie Substanz. Da nun durch das verunreinigende Eiweiss höchstens 0,00614 g N geliefert werden konnten, so blieben noch 0,0149 g Stickstoff übrig, die auf die als tierisches Gummi angesprochene Substanz bezogen werden müssen. Vorausgesetzt ist bei dieser Berechnung natürlich sowohl, dass das Optimum getroffen war in Bezug auf Concentration der Säure und auf Zeitdauer der Einwirkung, dass bei dem eingreifenden Verfahren keine erhebliche Menge reducirende Substanz weiter verändert wurde, als auch, dass der reducirenden Körper das Reductionsvermögen der Dextrose zeigt.

Die nicht zum Titriren verwendete, den reducirenden Körper enthaltene Flüssigkeit wurde im Polarisationsapparat untersucht; es liess sich keine Drehung des polarisirten Lichtes erkennen; vielleicht war aber die Flüssigkeit für die Polarisation zu verdünnt.

Ein geringer Rest der Substanz, der noch übrig war, wurde benutzt um zu probiren, ob sich alles Eiweiss daraus entfernen liesse. Die Substanz wurde in Wasser gelöst und mit Almén'schem Reagens versetzt so lange, als noch ein Niederschlag entstand. Um den Niederschlag besser abfiltrirbar zu machen, wurde zum Sieden erhitzt und rasch abgekühlt. Es zeigte sich dabei, dass der Niederschlag beim Erwärmen zum Teil löslich wurde, bei geringer Menge sich ganz löste, sich aber beim Abkühlen wieder abschied. Die klar filtrirte Flüssigkeit trübte sich beim Stehen wieder und musste nach einiger Zeit nochmals filtrirt werden. Hierauf wurde sie mit

viel Alkohol versetzt, worauf eine weissliche Fällung enstand, während etwa überschüssiges Tannin im Alkohol gelösst blieb. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und so lange mit Alkohol gewaschen, bis sich im ablaufenden Alkohol kein Tannin mehr nachweisen liess. Der Niederschlag wurde getrocknet und nach Laseigne auf N untersucht. Die Probe fiel zweifelhaft aus, doch war die Substanzmenge zu gering, um ein sicheres Resultat erwarten zu lassen. Es wurde überhaupt wiederholt beobachtet, dass die Laseignesche Probe bei Verwendung von geringen Mengen der zu prüfenden Substanzen negativ ausfiel, während bei Anwendung grösserer Mengen sich Stickstoff nachweisen liess.

Das Resultat des eben beschriebenen Versuches war nach verschiedenen Richtungen mangelhaft; denn das erhaltene Präparat hatte einen übermässigen Aschengehalt und dann war ihm Eiweiss beigemengt, das die Entscheidung unsicher machte, ob die fragliche Substanz selbst Stickstoff enthielte, oder ob der Stickstoffgehalt von beigemengten Verunreinigungen herührte.

Bei einem zweiten Versuche wurden wieder wie beim vorigen 100 g Albumen ovi siccum mit 1 l 10procentiger Kalilauge angesetzt und nach zehntägigem Stehen weiter verarbeitet. Um die Anwesenheit eines schwer löslichen Salzes wie das schwefelsaure Kali zu vermeiden, wurde mit Salzsäure neutralisirt. Nach Abfiltriren des beim Neutralisiren abgeschiedenen Eiweisses und Behandeln der Flüssigkeit mit essigsaurem Natron und Eisenchlorid, wurde jetzt nach Landwehrs Methode[1]) das tierische Gummi mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung gefällt. Dass auf diese Weise die Fällung möglich war, hatte sich im vorigen Versuch ergeben. Der enstandene hellblaue Niederschlag wurde mit Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Es ist auffallend, dass sich nirgends Angaben darüber finden diese Kupferverbindung des tierischen Gummis einfach mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, obgleich dieser Gedanke eigentlich näher liegt, als die Zerlegung nach Landwehr mit concentrirter Salzsäure. Denn da das tierische Gummi nach Landwehrs

1) Zur Lehre von der Resorption der Fette. Zeitschr. f. phys. Chemie B. IX.

Angaben in saurem Alkohol in nicht unerheblichem Maasse löslich ist, arbeitet man nach seiner Methode mit bedeutenden Verlusten, was um so unangenehmer ist, als die Ausbeute an tierischem Gummi aus Hühnereiweiss sehr gering zu sein scheint.

Es wurde also der Versuch gemacht die Kupferverbindung in Wasser aufzuschwemmen und Schwefelwasserstoff einzuleiten. Nach dem Abfiltriren des abgeschiedenen Schwefelkupfers blieb eine klare, farblose, sauer reagirende Flüssigkeit, in der aber auf Zusatz von Alkohol keine Fällung eintrat. Es wurde nun mit Kalilauge neutralisirt und dann trat, nachdem von ausgeschiedenen braunen Flocken abfiltrirt war, auf Alkoholzusatz eine Fällung ein, die beim Erwärmen flockig wurde. Nachdem sie sich zu Boden gesetzt hatte, konnte der darüber stehende klare Alkohol abgegossen werden. Der Niederschlag stellte getrocknet eine braune Masse dar, die Stickstoff und Eisen enthielt und eine starke Biuretreaction gab. Nach dem Kochen mit 10procentiger Schwefesäure gab sie eine starke Reduction, war aber in Wasser nicht vollständig löslich. Die Substanz stellte somit ein sehr unreines tierisches Gummi dar und es wurde späterhin nicht mehr mit Schwefelwasserstoff gearbeitet ausser in einem später zu erwähnenden Fall, wo es sich um Entfernung geringer verunreinigender Kupfermengen handelte.

Der Rest der bei diesem Versuche erhaltenen unreinen Substanz wurde dazu benutzt, um ihr Verhalten gegen Benzoylchlorid zu untersuchen. Sie wurde in viel Wasser gelöst und mit 100 ccm 10procentiger Natronlauge und etwas Benzoylchlorid im Scheidetrichter so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Es entstand ein flockiger weisser Niederschlag, der nach dem Neutralisiren noch etwas stärker wurde. Er wurde abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure verrieben, wieder abfiltrirt und erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach dem Trocknen wurde der erhaltene Ester mit 10procentiger Natronlauge zur Verseifung ½ Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit wurde darauf angesäuert und zur Entfernung der Benzoesäure mit Äther aus-

geschüttelt, dann auf ein kleines Volum eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Sie reducirte ziemlich stark.

Die aus dem Hühnereiweiss abgeschiedene Substanz glich also in ihrem Verhalten zu Benzoylchlorid der von Baisch [1]) aus normalem Harn erhaltenen und von ihm als tierisches Gummi angesprochenen Substanz, deren Benzoylester auch schon durch einfaches Kochen mit 10—12procentiger Natronlauge verseift wird.

Um eine grössere Menge der gesuchten Substanz zu erhalten wurden dann 500 g des Albumen ovi siccum in Arbeit genommen. Sie blieben mit 5 l 10procentiger Natronlauge sechs Tage stehen und wurden dann in der schon erwähnten Weise weiter verarbeitet.

Um zu erfahren, ob einmaliges Behandeln des Eiweisses mit starker Alkalilauge genügte, um alle kohlehydratähnliche Substanz daraus abzuscheiden, wurde das beim Neutralisiren und Ansäuern ausfallende Eiweiss nochmals mit 10procentiger Natronlauge angesetzt, nachdem es vorher durch Lösen in Alkali, Ausfällen mit Essigsäure in geringem Überschuss und Auswaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigte, gereinigt war. Nach längerem Stehenlassen wurde in der gewöhnlichen Art versucht, die Kupferverbindung darzustellen, was aber nicht gelang. Es scheint somit gleich beim ersten Male alle kohlehydratartige Substanz abgespalten zu werden.

Ein anderer Teil von demselben auf die eben beschriebene Art gereinigten Eiweiss wurde direkt mit 10procentiger Schwefelsäure im Kolben mit aufgesetzter langer Röhre drei Stunden lang erhitzt. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Barythydrat wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand öfter mit siedendem Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand auf reducirende Substanz untersucht. Es fand sich keine, so dass also auch so das Resultat des vorigen Versuches bestätigt wurde.

1) Über die Natur der Kohlehydrate des normalen Harns. Zeitschr. f. phys. Chemie. B. XIX.

Bei der weiteren Verarbeitung der oben erwähnten 500 g Hühnereiweiss wurde zum Neutralisiren jetzt Schwefelsäure gebraucht. Beim Einengen der dabei erhaltenen Flüssigkeit stellte sich dann eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron her, aus der dann beim Erkalten der grösste Teil der Albumosen, die in der Flüssigkeit noch enthalten waren, sich ausschied. Auf diese Weise konnte die Ausfällung derselben mit Eisenchlorid und Natriumacetat vermieden werden. Dieses Verfahrens, des Aussalzens der eiweisshaltigen Flüssigkeit mittels Natriumsulfats, hat sich übrigens auch Landwehr bedient bei der Darstellung seines tierischen Gummis.

Es wurde also die mit $H_2SO_4$ neutralisirte Flüssigkeit bis zum Auftreten eines Salzhäutchens eingedampft, mit Schwefelsäure leicht angesäuert und abgekühlt. Nach dem vollständigen Erkalten wurde von den Glaubersalzkrystallen und den in bräunlichen Flocken abgeschiedenen Eiweisskörpern abfiltrirt, und im klaren Filtrat das tierische Gummi mit Natronhydrat und Kupfersulfat gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem grossem Filter gesammelt und tüchtig erst mit heissem, dann mit kaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr alkalisch reagirte. Dies Auswaschen dauerte stets sehr lange (2—3 Tage). Dann wurde der Niederschlag zum Trocknen mit dem Filter 1—2 Tage auf eine Lage Filtrirpapier gelegt und dann zur Zerlegung der Kupferverbindung in möglichst wenig concentrirter Salzsäure unter Zerreiben im Mörser gelöst. Die Lösung hatte eine dunkelbraune Farbe. Sie wurde filtrirt und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde in Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Er stellte ein gelblichweisses Pulver dar, gab sowohl die Laseignesche Stickstoffprobe als auch die Eiweissreaktionen stark und enthielt ausserdem noch Kupfer in geringer Menge.

Es war also eine Substanz erhalten worden, die in den meisten Eigenschaften mit dem tierischen Gummi Landwehrs übereinstimmte, vor allem darin, dass sie mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung einen hellblauen, beim Kochen unverändert bleibenden Niederschlag gab und beim Kochen mit verdünnten

Mineralsäuren einen reducirenden Körper abspaltete. Sie wich aber in manchen Beziehungen vom tierischen Gummi erheblich ab. So besonders darin, dass sie Stickstoff enthielt und dass sie auch mit Hülfe der Kupferverbindung nicht von allem Eiweiss zu befreien war. Ausserdem hielt die Substanz das Kupfer energisch fest; es liess sich durch Lösen der Kupferverbindung in concentrirter Salzsäure nicht alles Metall entfernen. Der beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Alkohol ausfallende Niederschlag war zwar erst weiss, nahm aber bald eine grünliche Farbe an. Lösen in Wasser und abermaliges Ausfällen mit Alkohol genügte nicht zur Entfernung des Kupfers, ebensowenig anhaltendes Waschen mit Alkohol. Es liess sich im ablaufenden Alkohol kein Kupfer mehr nachweisen, während der Niederschlag auf dem Filter noch welches enthielt. Dieses Verhalten spricht dagegen, dass das Kupfer nur eine vom Niederschlage mechanisch festgehaltene Verunreinigung war.

Wurde die Substanz in Wasser gelöst und in die Lösung $H_2S$ eingeleitet, so färbte sie sich braun. Das Schwefelkupfer konnte aber nicht abfiltrirt werden, sondern die Flüssigkeit lief braun durch das Filter. Erst beim Aufkochen schied sich das Schwefelkupfer in Flocken ab und konnte durch Filtriren entfernt werden.

Es existiren nach Landwehr [1]) mehrere Verbindungen des tierischen Gummis mit Kupfer, von denen eine in Wasser etwas löslich ist. Die hier erhaltene noch kupferhaltige Substanz war in Wasser leicht löslich und es muss dahingestellt bleiben, ob es wirklich eine chemische Verbindung oder nur eine mechanische Verunreinigung war.

Was den Stickstoff in diesem Präparate anlangt, so rührte er zum Teil von beigemengten Eiweisskörpern her. Es wäre aber auch möglich, dass dieses Eiweiss gar nicht mechanisch als Verunreinigung beigemengt war, sondern dem kohlehydratähnlichen Körper noch chemisch anhing. Hierfür würde der Umstand sprechen, dass es sich äusserst schwer entfernen liess und beim Fällen mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung mit

1) Centralbl. f. d. med. Wissensch. Bonn 1885. S. 370.

in den Niederschlag ging. So nimmt auch Hammarsten[1]) an, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Mucin Uebergangsstufen entstehen, die erst noch Eiweiss enthalten und bei längerer Einwirkung des Alkalis allmählich in reines tierisches Gummi übergehen. Hammarsten ist es unter 3 Versuchen einmal gelungen, durch Behandeln von Mucin mit Alkali reines, stickstofffreies tierisches Gummi zu erhalten.

Für die Annahme, dass die hier vorliegende Substanz eine solche Zwischenstufe zwischen Eiweiss und tierischem Gummi darstellte, würde der Umstand sprechen, dass bei weiterem Behandeln der Substanz mit 10 procentiger Natronlauge sich noch Ammoniak in reichlicher Menge entwickelte. Nachdem die Substanz so noch 10 Tage mit der Natronlauge gestanden hatte, fand sich aber, dass nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Reduktionskraft nur noch gering war. Eine allzulange Einwirkung von Alkali schien also das tierische Gummi zum grossen Teil zerstört zu haben. Leider war die noch zur Verfügung stehende Substanzmenge zu gering, als dass sich nach dieser Richtung hin noch weitere, besonders auch quantitative Untersuchungen hätten anstellen lassen.

Später wurde es noch einmal beobachtet, dass nach einer langen Einwirkung starker Natronlauge auf Hühnereiweiss das tierische Gummi sich nicht mehr erhalten liess. Es waren 500 g Albumen ovi siccum mit 3 l 15 procentiger Natronlauge 16 Tage digerirt worden, in der Absicht, durch die Länge der Einwirkung etwaige Zwischenstufen vollständig in tierisches Gummi überzuführen und so ein womöglich ganz eiweissfreies Präparat zu erhalten. Es fand sich nach diesen 16 Tagen tierisches Gummi nur noch in Spuren vor, während sich aus andern 500 g. Eiweiss aus derselben Sendung, die nur 11 Tage mit 15procentiger Lauge gestanden hatten, eine verhältnissmässig reichliche Ausbeute erhalten liess.

Noch auf eine Eigentümlichkeit der aus Hühnereiweiss dargestellten Substanz muss hier eingegangen werden. Wurde der aus der Kupferverbindung durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit

1) Studien über Mucin. Pflügers Archiv B. 36.

Alkohol erhaltene Niederschlag zur Reinigung in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, so gelang diese Ausfällung in der Regel nicht ohne weiteres. Es entstand nur eine milchige Trübung, die weder durch 24stündiges Stehen, noch durch lebhaftes Umrühren, noch durch Erwärmen auf 60° flockig wurde und sich absetzte. Abfiltriren liess sich diese Trübung auch nicht; denn zuerst ging sie durchs Filter, später verstopfte sie es so, dass auch die Zuhilfenahme einer Wasserstrahlsaugpumpe nicht ausreichte, um ein einigermassen rasches Filtriren herbeizuführen. War es aber doch gelungen einen grösseren Teil des Niederschlages auf dem Filter zu sammeln, so haftete er fest am Papier und bei dem Versuch, ihn mit der Spritzflasche zu vereinigen, ging dann wieder eine erhebliche Menge durchs Filter.

Ein flockiger, leicht abfiltrirbarer Niederschlag wurde aber erhalten, wenn der mit der nötigen Menge Alkohol versetzten wässrigen Lösung eine Salzlösung zugesetzt wurde. Es wurde meistens eine concentrirte Lösung von Kochsalz gebraucht. Nach einigem Umrühren fiel dann ein ziemlich grobflockiger Niederschlag, leider wurde aber zugleich auch ein Teil des Salzes mit gefällt und verunreinigte so die Substanz. Um diesem Uebelstande zu entgehen und ein möglichst aschefreies Präparat zu erhalten, wurde der durch Alkohol allein ohne Zusatz von Salz erhaltene Niederschlag so gut es ging und nicht ohne erhebliche Verluste mit Hülfe der Wasserstrahlpumpe auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, in heissem Wasser gelösst, auf dem Wasserbade stark eingeengt und in einem evakuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es resultirte dann eine harte, spröde, durchsichtige, bräunliche Masse, die sich leicht zu einem bräunlichen Pulver zerreiben liess.

Nach diesen Erfahrungen wurde noch einmal eine grössere Menge, 500 g., Albumen ovi siccum in Arbeit genommen. Sie blieben mit 3 l 15 procentiger Natronlauge 11 Tage stehen, dann wurde mit Schwefelsäure angesäuert, vom Alkalialbuminat abfiltrirt, die Albumosen mit Glaubersalz entfernt und das tierische Gummi als Kupferverbindung gefällt. Diese wurde in Salzsäure gelöst, mit Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltrirt

und mit Alkohol gewaschen, bis im ablaufenden Alkohol kein Kupfer mehr nachweisbar war. Der Niederschlag wurde dann in Wasser gelöst, und da er noch Kupfer enthielt, in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, zum Sieden erhitzt und das Schwefelkupfer abfiltrirt. Nach öfterem Filtriren war das Filtrat vollkommen klar und enthielt kein Kupfer mehr. Es wurde mit dem ca. zehnfachen Volum Alkohol versetzt und auf 60° erwärmt. Da sich nach 24 Stunden noch nichts abgesetzt hatte, wurde concentrirte Kochsalzlösung zugesetzt, worauf ein abfiltrirbarer, grobflockiger Niederschlag auftrat. Er wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Er stellte ein leicht graubraunes Pulver dar und war in Wasser leicht löslich. Die Lösung gab aber noch Biuretreaction, enthielt demnach noch Eiweiss.

Um dies zu entfernen, wurde die Substanz in Wasser gelöst und mit Alménschem Reagens versetzt, bis eine abfiltrirte Probe mit diesem Reagens keinen Niederschlag mehr erkennen liess. Um den entstandenen Niederschlag flockig und leicht abfiltrirbar zu machen, wurde rasch zum Sieden erhitzt und abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde filtrirt; das Filtrat war ganz klar, hatte sich aber bis zum andern Tage wieder etwas getrübt und musste nochmals filtrirt werden. Mit Alménschem Reagens liess sich kein Niederschlag im Filtrat mehr erzielen, die Biuretreaction fiel negativ aus. Die Flüssigkeit war demnach eiweissfrei und wurde jetzt mit Alkohol gefällt. Auch nach Erwärmen auf 60° setzte sich der Niederschlag schwer ab; es wurde deshalb mit Hülfe der Wasserstrahlpumpe filtrirt und es gelang nach einiger Zeit, den Niederschlag auf zwei Filtern zu sammeln und auszuwaschen. Er wurde wiederum in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Es schied sich diesmal auf lebhaftes Umrühren ein Teil der Fällung in Flocken ab; ein anderer Teil konnte auf Zusatz von reichlich Äther durch Centrifugiren zum Absetzen gebracht werden. Beide wurden auf einem Filter gesammelt und mit Äther ausgewaschen, dann sofort in einen evakuirten Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, da die auf dem Filter befindliche Substanz sich als äusserst hygroskopisch erwies und sich an der Luft so-

fort in eine braune, zähe Masse verwandelte, die am Filtrirpapier und an den Glasgefässen so fest haftete, dass sie sich nicht mehr rein davon abkratzen liess.

Die so erhaltene Substanz stellte trocken ein leichtes graues Pulver dar; die aus den 500 g. Eiweiss dargestellte Menge betrug nur 1,8 g. Sie hatte folgende Eigenschaften: sie war, wie schon erwähnt äusserst hygroskopisch, in Wasser leicht und klar zu einer schwach gelblichen, leicht schäumenden Füssigkeit, die sauer reagirte, löslich. Die Lösung gab mit Alménschem Reagens keine Fällung oder Trübung, keine Biuretreaktion, mit Millonschem Reagens bräunliche Flocken, während die darüber stehende Füssigkeit beim Kochen eine Spur Rosafärbung annahm. Die Laseignesche Probe auf Stickstoff fiel stets positiv aus. Mit Jod trat keine Färbung ein. Die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, reducirte.

Die aus dem Exsiccator genommene Substanz wurde in evakuirter Glasröhre unter vorgelegter Schwefelsäure bei 100° getrocknet und zu folgenden Bestimmungen benutzt.

Die Aschebestimmung ergab bei 0,0910 g Substanz 0,0009 g Asche = 9,9 %. Die Asche reagirte alkalisch, war in Wasser nur zum geringen Teil löslich und enthielt Natrium, Calcium, Chlor, Schwefelsäure, keine Phosphorsäure.

Stickstoffbestimmungen wurden 2 gemacht (nach Kjeldahl) und ergaben 4,90 und 5,26 % Stickstoff auf die aschefreie Substanz berechnet. Der N gehalt des Präparates war in diesem Falle etwas geringer als in dem ersten (S. 10), was wohl dadurch zu erklären ist, dass in jenem das Präparat noch etwas Eiweiss enthielt, in diesem aber vollständig eiweissfrei war.

Mit diesem Stickstoffgehalt von ca. 5 % stimmt eine Beobachtung von Herrn Prof. Fr. Müller überein, der in tierischem Gummi, das er aus Pseudomucin dargestellt hatte, einen Gehalt von ebenfalls ca. 5 % N festellte.

Der Rest der erhaltenen Substanz wurde zu drei Zuckerbestimmungen benutzt, wobei zugleich versucht werden sollte, womöglich das Optimum in Bezug auf Dauer der Einwirkung und Concentration der Säure zu finden.

Beim ersten Versuch wurden 0,4954 g aschehaltiger Substanz = 0,4464 g aschefreier mit 100 ccm 3%iger Schwefelsäure im Kolben mit aufgesetzter langer Röhre im Dampfkochtop 3 Stunden lang erhitzt. Es war dies das von Prof. Fr. Müller gefundene Optimum für Mucin. Die Flüssigkeit wurde nach dem Kochen mit Natronlauge neutralsirt, wobei sich braune Flocken in ziemlich reichlicher Menge ausschieden. Die Titrirung mit Fehlingscher Lösung ergab, dass die Reduktionskraft der Flüssigkeit einem Gehalt von 0,30 g Dextrose entsprach.

Es waren von den ursprünglichen 0.4464 g nur 0,30 oder 67,42 % in Form von reducirender Substanz wieder gefunden, eine Zahl, die hinter dem im ersten Versuch (S. 11) gefundenen Wert, wo sich eine Ausbeute von 82.1 % an reducirender Substanz ergeben hatte, erheblich zurückblieb. Da sich reichlich braune Flocken abgeschieden hatten, liess sich wohl annehmen, dass die Einwirkung der Säure zu lange gedauert hatte und ein Teil der ruducirenden Substanz zersetzt worden war.

Wie leicht zersetzlich übrigens die reducirende Substanz war, lässt sich daraus ersehen, dass der Gehalt der zum Titriren verwandten Lösung an derselben, die bis zum anderen Tage (ca. 14 Stunden) gestanden hatte und zwar bei ganz schwach saurer Reaktion, von 0,30 auf 0,212 g Dextrose gesunken war oder um 27,3 %.

Bei dem zweiten Versuch wurden 0,2420 g aschehaltiger = 0,218 g aschefreier Substanz mit 50 ccm 3 procentiger Schwefelsäure zunächst nur 1½ Stunden erhitzt. Der Gehalt der Lösung an reducirender Substanz betrug jetzt nur 0,094 g Dextrose. Der Rest der Flüssigkeit wurde dann wieder mit Schwefelsäure versetzt und zwar auf einen Säuregehalt von 10 % gebracht und damit noch eine Stunde erhitzt; die reducirende Kraft entsprach jetzt 0,134 g Dextrose und betrug somit 61,5 % der angewandten Substanz.

Beim dritten Versuch wurden 0,4380 g Substanz = 0,3946 g aschefreier nach dem von Pavy ermittelten Optimum mit 10 procentiger Schwefelsäure 1½ Stunden erhitzt. Die abgespaltene reducirende Substanz entsprach 0,31 g Dextrose und betrug somit 78,5 % der angewandten Menge, was dem S. 11

erwähnten Werte ziemlich gleich kommt. Um zu versuchen, ob sich die Menge des reducirenden Körpers noch erhöhen liesse, wurde der nicht zum Titriren verbrauchte Rest der Lösung noch einmal, auf einem Gehalt von 10 % Schwefelsäure gebracht, 1 Stunde erhitzt. Darnach hatte sich der Gehalt der Lösung von 0,31 g auf 0,28 g Dextrose vermindert, die Menge der abgeschiedenen Huminsubstanzen hatte zugenommen. Es war also jedenfalls das Optimum überschritten worden, und es kann wohl angenommen werden, dass es bei Verwendung einer 10 procentigen Schwefelsäure etwa bei anderthalbstündiger Erhitzung erreicht wird.

In einer andern Versuchsreihe wurden die Angaben Pavys [1]) nachgeprüft und auch hierbei besonders auf einen etwaigen Eiweiss- und Stickstoffgehalt der erhaltenen Präparate geachtet.

Das coagulirte, durch Auskochen mit Alkohol von Zucker befreite Hühnereiweiss wurde getroknet und fein zerrieben. Um nun nach Möglichkeit zu vermeiden, dass ungespaltenes Eiweiss das Präparat verunreinige, wurde bei der Wiederholung der Pavyschen Versuche das Eiweiss mit der Lauge nicht eher gekocht, als bis eine vollständige Lösung desselben eingetreten war. Es war das beim Stehen bei Zimmertemperatur nach 24 Stunden, beim digeriren auf dem warmen Wasserbade eher der Fall. Eine ganz vollständige, klare Lösung des Eiweisses trat aber nie ein, auch nicht nach dem halbstündigen Kochen; es blieb sich dabei auch gleich, ob coagulirtes oder nicht coagulirtes Eiweiss benutzt wurde. Immer konnte beobachtet werden, dass braune Flocken in der Flüssigkeit blieben, wenn ihre Menge bei den verhältnissmässig kleinen verarbeiteten Eiweissmengen zu einer näheren Untersuchung auch nicht ausreichte.

Das Eiweiss kochte Pavy dann ½ Stunde mit 10 procentiger Kalilauge am Rückflusskühler und goss die so erhaltene Flüssigkeit das eine Mal ohne weiteres in die zehnfache Menge Alkohol,

1) Physiology of the Charbohydrates. S. 30 ff.

das andere Mal wurde mit Essigsäure neutralisirt und schwach angesäuert, filtrirt, zum dünnen Syrup eingeengt und jetzt erst mit Alkohol gefällt. Diese letztere Methode scheint Pavy blos beim Verarbeiten grösserer Mengen Eiweisssubstanzen benutzt zu haben, um nicht soviel Alkohol zu brauchen. Denn auf S. 63, wo er von der quantitativen Bestimmung der aus Eiweisskörpern abgespaltenen Zuckermengen spricht, wird die Lösung nach dem Kochen wieder gleich ohne weiteres in Alkohol gegossen. Dem Einengen der alkalischen Eiweisslösung muss natürlich ein Neutralisiren vorhergehen, da sonst die Lauge zu concentrirt und ihre Einwirkung auf das Eiweiss zu stark würde.

Nach dem Eingiessen in Alkohol liess Pavy bis zum nächsten Tage ruhig stehen, damit sich alles Gefällte gut absetzen konnte und betrachtete den so erhaltenen Niederschlag als tierisches Gummi. Bei der Wiederholung dieser Versuche zeigte sich nun folgendes. Der Niederschlag hatte eine bräunliche Farbe, war flockig oder bildete am Boden des Gefässes eine harte, durchsichtige, gummiartige Masse, die auf Uebergiessen mit absoluten Alkohol rissig wurde und sich mit einem Glasstabe leicht abkratzen liess. Die Masse wurde auf einem Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und getrocknet, und stellte jetzt ein bräunliches Pulver dar mit folgenden Eigenschaften: Es war in Wasser nicht vollständig löslich, sondern es blieben die vorher schon erwähnten braunen Flocken, die sich leicht abfiltriren liessen. Die wässrige Lösung wurde durch Zusatz einer reichlichen Menge starken Alkohols gefällt, sie gab mit Alménschem Reagens einen reichlichen Niederschlag bräunlicher Flocken und eine ziemlich starke Biuretreaction. Mit der trockenen Substanz fiel die Laseignesche Stickstoffprobe stark positiv aus. Mit Kupfersulfat in alkalischer Lösung gab die Substanz einen hellblauen, beim Kochen nicht schwarz werdenden Niederschlag, mit Jodlösung trat keine Färbung auf, mit der wässrigen Lösung liess sich keine Drehung des polarisirten Lichtes constatiren, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass bei der geringen Menge der erhaltenen Substanz

die auf Drehung geprüfte Lösung nicht concentrirt genug war, um eine Drehung deutlich zu machen.

Der Aschengehalt war sehr gross und betrug 40,67%. Diese hohe Zahl ist wohl daraus zu erklären, dass wärend des Versuches die Lauge Kohlensäure aus der Luft anzog und damit in Alkohol unlösliches Carbonat bildete, das sich beim nachfolgenden Auswaschen mit Alkohol nicht entfernen liess. Dazu kam, dass das Auswaschen sehr lange dauerte, da der Niederschlag das Alkali energisch festhielt, so dass es lange der Luft ausgesetzt blieb. Die Substanz reagirte auch, in Wasser gelöst, alkalisch und brauste mit Säuren etwas auf. Auch die Asche enthielt viel Kohlensäure.

Die Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung ergab für die aschefreie Substanz berechnet einen Ngehalt von 8,7 %, der zum Teil auf beigemengtes Eiweiss zu beziehen ist.

Nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reducirte die Substanz alkalische Kupferlösung stark.

Eine Reinigung der Substanz von beigemengten Eiweisskörpern liess sich auch hier durch Alménsches Reagens erzielen, doch auch die so eiweissfrei gemachte Substanz, deren Lösung keine Biuretreaction mehr gab, liess durch den stark positiven Ausfall der Laseigneschen Probe einen nicht unerheblichen Gehalt an Stickstoff erkennen. Auch spaltete die Substanz mit starker Natronlauge gekocht Ammoniak ab.

Wurde bei den Versuchen statt des nach Pavy vorbereiteten coagulirten Eiweisses einfaches Albumen ovi siccum als Ausgangsmaterial genommen, so ergaben sich die gleichen Resultate. Auch das Neutralisiren der alkalischen Flüssigkeit mit Essigsäure und nachfolgendes Einengen hatte auf das Präparat weiter keinen Einfluss, als dass dabei vor der Fällung mit Alkohol die öfters erwähnten braunen Flocken abfiltrirt wurden und nun das so erhaltene Präparat in Wasser klar löslich war. Es wird sich bei diesem Verfahren wohl auch der Aschegehalt geringer stellen, da die essigsauren Alkalisalze in Alkohol löslich sind und sich daher durch Auswaschen entfernen lassen. Leider reichte schliesslich die Zeit für quantitative Unter-

suchungen hierüber nicht mehr und ich behalte mir vor, später darauf zurückzukommen.

Es scheint demnach, dass das, was Pavy für identisch mit Landwehrs tierischem Gummi ausgiebt, mindestens ein Gemenge desselben mit Eiweisskörpern darstellt, resp. Uebergangsformen zwischen Eiweiss und tierischem Gummi, wie sie Hammarsten [1]) bei seiner Darstellung des tierischen Gummis aus dem Mucin der Weinbergschnecke annimmt. Leider hat es Pavy verabsäumt, die von ihm dargestellten Substanzen auf einen etwaigen Stickstoffgehalt zu prüfen und sich allein auf die übrigen Reaktionen des fraglichen Körpers verlassen, die allerdings mit denen, die Landwehr für sein tierisches Gummi verlangt, genau übereinstimmen, so dass die Annahme einer Identität der beiden Substanzen sehr nahe lag.

Nach meinen weiter vorn mitgeteilten Versuchen möchte ich mich der Ansicht zuneigen, dass die Pavysche Substanz mit der von mir durch Digeriren von Albumen ovi siccum mit starker Lauge bei Zimmerpemperatur erhaltenen übereinstimmt und sich von dem Landwehrschen tierischen Gummi durch ihren Stickstoffgehalt von ca. 5 % unterscheidet. Mit der Pavyschen und meiner Substanz wäre dann auch wohl die von Professor Fr. Müller aus Pseudomucin erhaltene, die ebenfalls etwa 5 % N enthielt und dieselben Reaktionen gab, als identisch anzusehen.

Bei der Darstellung dieser Substanz bietet die Methode Pavys vor der von mir benutzten den Vorteil, dass sie einfacher ist, rascher zum Ziel führt und eine viel grössere Ausbeute giebt. Es lässt sich bei der Pavyschen Methode die Darstellung und Zersetzung der Verbindung des tierischen Gummis mit Kupfer vermeiden und damit ein Verfahren umgehen, das wegen der nicht unerheblichen Löslichkeit des Gummis in saurem Alkohol grosse Verluste mit sich bringt.

Es erübrigt jetzt noch auf die, wie oben schon erwähnt, leider vergeblichen Versuche einzugehen, die angestellt wurden, um den aus dem Eiweiss beziehungsweise dem, dem tierischen

1) Studien über Mucin und mucinähnliche Substanzen. Pflügers Archiv B. 36. S. 373 ff.

Gummi ähnlichen Körper durch Kochen mit Säuren darstellbaren Zucker rein, wo möglich krystallisirt zu erhalten und seine Eigenschaften genauer zu studiren. Nachdem nachgewiesen war, dass sich aus dem Hühnereiweiss eine reducirende Substanz mit allen Eigenschaften eines Zucker darstellen lässt, wurde gleich eine grössere Menge des auch bei den übrigen Versuchen gebrauchten Albumen ovi siccum in Arbeit genommen.

Ca. 200 g dieses Eiweisses wurden möglichst fein zerrieben und 3mal mit siedendem Alkohol behandelt, um den dem Hühnereiweiss von vornherein anhaftenden Traubenzucker zu entfernen. Der nach dem dritten Auskochen abgegossene Alkohol reducirte alkalische Kupferlösung nicht mehr, war also frei von Zucker. Das Eiweiss wurde jetzt nach Abpressen des Alkohols getrocknet und nochmals fein zerrieben. Hierauf wurde es in einem Kolben mit aufgesetzter langer Glasröhre, um eine Concentration der Säure zu vermeiden, mit 500 ccm 10procentiger Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln drei Stunden lang im Kochschen Dampfkochtopf erhitzt.

Am folgenden Tage wurde die dunkle, schwarzbraune Flüssigkeit filtrirt, der Filterrückstand noch mit warmem Wasser und endlich mit Alkohol ausgezogen. Die Auszüge wurden mit dem ersten Filtrat vereinigt.

Eine Probe wurde mit Kalilauge neutralisirt, der entstehende Niederschlag (grösstenteils schwefelsaures Kalium und Eiweisskörper) wurde abfiltrirt, mit Kalilauge im Überschuss und etwas Seignettesalz und dann mit soviel Kupfersulfat versetzt, bis die Flüssigkeit, die erst wegen der entstehenden starken Biuretreaktion rotviolet aussah, eine tiefblaue Farbe angenommen hatte. Beim etwa 1/4 stündigen Erhitzen auf dem kochenden Wasserbade schied sich eine reichliche Menge Kupferoxydul ab.

Nachdem so die Anwesenheit einer reducirenden Substanz sicher gestellt war, wurde die ganze Menge weiter in Arbeit genommen.

Die Flüssigkeit wurde mit Barythydrat neutralisirt, mit Essigsäure etwas angesäuert, filtrirt und zum Syrup eingedampft. Beim Eindampfen wurde stets darauf geachtet, dass die Reaktion schwach sauer blieb. Der Baryumsulfat und Ei-

weiss enthaltende Filterrückstand wurde öfter mit Alkohol ausgezogen, bis er keine reducirende Substanz mehr abgab, die Auszüge wurden ebenfalls eingeengt und mit dem Syrup der Hauptmasse vereinigt.

Es galt jetzt zunächst die der reducirenden Substanz in grosser Menge beigemengten Eiweisskörper zu entfernen. Es geschah dies zunächst dadurch, dass der Syrup mit Alkohol auf dem Wasserbade ausgezogen wurde. Es hinterblieb dabei eine zähe, dunkelbraune Masse, die an siedenden Alkohol nur wenig reducirende Substanz mehr abgab, selbst in Wasser gelöst, aber noch stark reducirte. Um diese reducirende Substanz schneller zu erhalten, als es durch einfaches Auskochen der zähen Masse mit Alkohol hätte geschehen können, wurde diese braune Masse getrocknet, fein zerrieben und nun erst mit Alkohol extrahirt. Auch dies führte noch nicht ganz zum Ziele, und daher wurde die Masse noch in Wasser gelöst und die Lösung in viel Alkohol gegossen. Dabei entstand ein brauner Niederschlag, der abfiltrirt wurde und nun in Wasser gelöst nicht mehr reducirte. Leider war durch dies wiederholte Ausziehen ein nicht unerheblicher Teil der Eiweisskörper in die alkoholischen Extrakte gegangen und nach Vereinigen derselben, Verjagung des Alkohols und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser resultirte eine braune Flüssigkeit, die zwar stark reducirte, aber auch noch sehr viel Eiweiss enthielt.

Es wurde nun versucht, diese Eiweisskörper mit Hilfe von Quecksilberchlorid zu entfernen. Eine Probe der eben erwähnten braunen Flüssigkeit wurde etwas mit Wasser verdünnt und so lange mit einer concentrirten Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, bis auf weitern Zusatz kein Niederschlag mehr erfolgte. Der Niederschlag wurde nun abfiltrirt, aus dem Filtrat das überschüssige Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit reducirte stark, während sich aus dem Filterrückstande weder durch Auskochen mit Wasser noch durch Behandeln mit verdünnter Salzäure reducirende Substanz mehr erhalten liess.

Da also die reducirende Substanz nicht durch das Quecksilberchlorid gefällt wurde, so wurde die ganze Flüssigkeits-

menge auf die angegebene Art behandelt. Nach Abfiltriren des Schwefelquecksilbers ergab sich eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit, die stark reducirte, aber immer noch eine, wenn auch geringe, so doch deutliche Biuretreaktion gab. Es hatte sich also nicht alles Eiweiss mit dem Quecksilberchlorid entfernen lassen.

Leider habe ich es hier verabsäumt, zu versuchen, das noch vorhandene Eiweiss mit Gerbsäure zu entfernen, eine Methode, die später Herrn Prof. Fr. Müller bei ähnlichen Arbeiten günstige Resultate ergeben hat. Es wurde dabei die von Eiweiss zu befreiende Flüssigkeit mit Alménschem Reagens oder auch einfach mit wässriger Tanninlösung versetzt, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entstand. Um alles Eiweiss gut zur Abscheidung zu bringen, erwies es sich als nützlich, die mit Tanninlösung versetzte Flüssigkeit bis zum andern Tage stehen zu lassen. Denn wurde der Tannin-Eiweissniederschlag sofort abfiltrirt, so pflegte sich die Flüssigkeit stets bald wieder zu trüben und diese feine Trübung war dann durch Filtriren schwer zu entfernen, da sie immer mit durch Filter ging. Das überschüssige Tannin wurde dann durch neutrales Bleiacetat entfernt und das überschüssige Blei endlich durch Schwefelwasserstoff. Mir war bei der Anstellung des vorliegenden Versuches diese Tanninmethode, die ich erst später bei der Darstellung des tierischen Gummis fand, noch nicht bekannt.

Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte, etwas eiweisshaltige Flüssigkeit wurde mit Natronlauge neutralisirt, wobei sie sich bräunte und braune Flocken ausfallen liess. Die Flocken wurden abfiltrirt und das Filtrat mit Tierkohle entfärbt und weiter eingeengt, wobei aber wieder eine Bräunung auftrat. Bei weiterem Einengen krystallisirten Würfel von Chlornatrium aus, die durch Absaugen entfernt wurden. Die abgesaugte Flüssigkeit wurde dann in einen evakuirten Exsiccator über Schwefelsäure gebracht.

Hier schieden sich weitere Kochsalzwürfel aus, dazwischen fand sich eine braune, amorphe, hygroskopische Masse, die sich nach Entfernung der Kochsalzwürfel mit brauner Farbe in

Wasser löste. Es wurde versucht, die Lösung mit Tierkohle zu entfärben, was aber nicht vollständig gelang. Sie wurde dann im Polarisationsapparat untersucht, doch erwies sich die bräunliche Färbung als so störend, dass nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob eine Drehung vorhanden war oder nicht. Ich möchte hier aber gleich bemerken, dass auch späterhin, als mir eine auf anderem Wege erhaltene Lösung der aus Hühnereiweiss dargestellten reducirenden Substanz zur Verfügung stand, die reiner und vollständig farblos war, keine Drehung des polarisirten Lichtes nachweisbar war. Es ist aber möglich, dass diese Lösung für den Nachweis der Drehung nicht stark genug war.

Jetzt machte sich eine andere Eigenschaft der reducirenden Substanz unangenehm bemerkbar, nämlich ihre leichte Zersetzlichkeit. Denn als ich meine Arbeit auf einige Tage unterbrochen hatte, fand ich bei der Wiederaufnahme derselben, dass in der Flüssigkeit die reducirende Substanz bis auf Spuren verschwunden war. Schon vorher war es mir bei einer andern, verdünnteren Lösung der Substanz aufgefallen, dass die reducirende Kraft im Verlauf weniger Tage allmählig abgenommen hatte und schliesslich ganz verschwunden war. Da die Lösung ausser Kochsalz in grösserer Menge nur noch etwas Eiweiss als Beimengungen enthielt, möchte ich mich der Ansicht zuneigen, dass das Eiweiss auf die leichte Zersetzlichkeit der reducirenden Substanz nicht ohne Einfluss ist. Dies würde mit einer Angabe von Landwehr [1]) übereinstimmen, nach der das tierische Gummi, das ja als die Muttersubstanz dieses reducirenden Körpers anzusehen ist, in Gegenwart von Eiweiss ganz besonders leicht der Milchsäuregährung verfällt.

Der zweite Versuch, die reducirende Substanz krystallinisch zu erhalten, führte ebenso wenig zum Ziel. Als Ausgangsmaterial wurde diesmal eine kleine Menge des tierischen Gummis benutzt, wodurch es vermieden wurde, auf die umständlichen Methoden zur Entfernung der Eiweisskörper einzugehen und mit sehr grossen Mengen arbeiten zu müssen.

1) Zur Lehre von der Resorption der Fette. Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. IX, S. 367 ff.

Die zur Verfügung stehende Substanzmenge war allerdings ziemlich gering. Sie wurde in 2procentiger Schwefelsäure gelöst und im Kolben mit aufgesetzter langer Glasröhre zwei Stunden lang im Kochschen Dampfkochtopf erhitzt. Dann wurde mit Barythydrat neutralisirt, und filtrirt. Eine Probe reducirte stark. Die Flüssigkeit wurde schwach essigsauer gemacht und auf dem Wasserbade eingeengt und langsam zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wurde dreimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, die drei Extrakte vereinigt und der Alkohol verjagt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, filtrirt und in einem Uhrschälchen in einen evakuirten Exsiccator über Schwefelsäure gebracht. Eine zurückbehaltene Probe zeigte starke Reduktion. Nach einigen Tagen fanden sich neben einzelnen anorganischen Krystallen braune, amorphe Massen, die, in Wasser gelöst, reducirten. Sie liessen sich mit Alkohol extrahiren und wurden nach Verjagung des Alkohols in Wasser gelöst wiederum in den luftleeren Exsiccator über Schwefelsäure gebracht. Nach einigen weiteren Tagen fanden sich wiederum nur braune, amorphe, hygroskopische Massen, die sich aber dadurch auszeichneten, dass sie auch bei längerem Stehen an der Luft ihr Reduktionsvermögen nicht oder nur wenig verloren, während Lösungen der reducirenden Substanz dieses immer bald eingebüsst hatten. Es ist also vielleicht anzunehmen, dass jene braunen Massen die reducirende Substanz, die sich aus dem tierischen Gummi abspalten lässt, in ziemlich reiner Form darstellten. Weitere Versuche, die Substanz öfter umzukrystallisiren, verboten sich durch die zu geringe Menge, die zu Gebote stand.

Ausser den angeführten Versuchen mit Hühnereiweiss wurden noch einige andere Eiweissstoffe daraufhin untersucht, ob sich aus ihnen, wie Pavy behauptet, ebenfalls eine reducirende Substanz abspalten lässt. Als Hauptversuchsmaterial diente hierbei Fibrin. Um ein möglichst reines Ausgangsmaterial zu haben, und damit das Resultat möglichst wenig durch die im Fibrin eingeschlossenen Nucleinsubstanzen beeinflusst würde, wurde das Fibrin erst folgendermassen gereinigt. Das aus dem Schlachthause bezogene Rohmaterial wurde an fliessendem

Wasser unter fleissigem Durchkneten so lange gewaschen, bis an das Waschwasser kein Blutfarbstoff mehr abgegeben wurde; zugleich wurden mechanische Verunreinigungen gröberer Art entfernt. Das ausgedrückte Fibrin wurde in eine grosse Menge schwach alkalischen Wassers gebracht, dem zur Verhütung der Fäulnis einige Tropfen Chloroform zugesetzt waren. Hierin blieb es ca. 24 Stunden stehen, wobei es stark quoll und wurde dann wieder am fliessenden Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen, dann nochmals mit alkalischem Wasser behandelt und ausgewaschen. Endlich wurde es zweimal mit Alkohol und einmal mit Äther behandelt und schliesslich getrocknet und zerrieben. Eine jetzt mit Soda und Salpeter veraschte Probe gab mit molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure keine Reaktion auf Phosphorsäure mehr, so dass angenommen werden konnte, dass das Fibrin jetzt ziemlich frei von Nucleinsubstanzen war.

Das fein zerriebene Fibrin wurde nun wie das Hühnereiweiss mit 3procentiger Schwefelsäure drei Stunden im Kolben mit aufgesetzter langer Glasröhre im Kochschen Dampfkochtopf erhitzt, die entstandene braune Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat mit Barythydrat neutralisirt. Es wurde wiederum filtrirt, das erhaltene fast farblose Filtrat bei ganz schwach essigsaurer Reaktion zur Trockne verdampft und der Rückstand dreimal mit siedendem Alkohol extrahirt, die Extrakte vereinigt, der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Schliesslich wurde mit Fehlingscher Lösung auf reducirende Substanz geprüft.

Drei so angestellte Versuche ergaben ein vollständig negatives Resultat, erst beim vierten Male gelang es, eine ziemlich starke Reduktion zu erhalten. Dies auffallende Resultat ist vielleicht dadurch zu erklären, dass bei den ersten drei Versuchen, die nebenher während der Vornahme anderer Arbeiten ausgeführt wurden, stets mehrere Tage vergingen, bis sie beendigt wurden. Der letzte Versuch wurde dagegen im Hinblick auf die Misserfolge der ersten drei sehr rasch durchgeführt. Da wie schon oben erwähnt wurde, die Reduktionskraft der aus Eiweisskörpern darstellbaren reducirenden Substanz

in unreinen, besonders eiweisshaltigen Lösungen sehr schnell abnimmt, so ist wohl auch hier anzunehmen, dass auch in den ersten Versuchen ein reducirender Körper vorhanden war, aber sich im Verlaufe einiger Tage zersetzt hatte und so dem Nachweis entgangen war. Dies ist um so eher denkbar, als die aus Fibrin erhaltene Menge an reducirnder Substanz nur gering war, was auch die Versuche von Pavy bestätigen, der aus Fibrin nur 22—23 ‰ an reducirender Substanz erhielt. Es musste in dem vorliegenden Versuch die Hälfte der aus ca. 37 g wasserfreiem Fibrin erhaltenen, stark eingeengten Lösung verwandt werden, um eine stärkere Reduktion zu erhalten.

Es scheint demnach, dass sich auch aus reinem Fibrin durch Kochen mit verdünnten Säuren eine reducirende Substanz, wenn auch nur in geringer Menge, abspalten lässt.

Ferner wurden noch auf Abspaltung einer reducierenden Substanz untersucht einmal Eiweiss aus Harn bei Schrumpfniere, der einen ungewöhnlich hohen Eiweissgehalt hatte und das anderemal solches aus einem pleuritischen Exsudat, für dessen Überlassung ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Mannkopff und Herrn Privatdozenten Dr. Nebelthau, Oberarzt an der hiesigen medizinischen Klinik, auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Erhalten wurde im ersten Falle das Eiweiss durch Coagulation beim Kochen des Urins mit geringem Essigsäurezusatz, im zweiten durch Ausfällen mit Alkohol. Vor der Verarbeitung wurde das Material durch dreimaliges Ausziehen mit siedendem Alkohol von von vornherein etwa anhaftendem Zucker befreit. Beim Verarbeiten des Eiweisses auf die oben angeführte Art liess sich in beiden Fällen eine, allerdings nur sehr geringe, Reduktion erhalten.

Wie aus der Lektüre des vorstehend Ausgeführten hervorgeht, kann diese Arbeit keinen Anspruch darauf machen, den beregten Gegenstand vollständig zu erschöpfen. So viel glaube ich aber bis jetzt nachgewiesen zu haben, dass die Substanz, die Pavy für identisch mit dem Landwehrschen tierischen Gummi hält, dies nicht ist und sich wegen ihres Stickstoffgehaltes überhaupt nicht als Kohlehydrat ansehen lässt. Weiteren

Untersuchungen muss vor allem auch noch vorbehalten werden nachzuweisen, ob es sich hier überhaupt um einen reinen stickstoffhaltigen Körper handelt oder um das Gemenge eines Kohlehydrates mit einem solchen.

Leider war ich durch äussere Umstände gezwungen, die Arbeit hier abzubrechen; ich hoffe aber, demnächst in die Lage zu kommen, den Gegenstand wieder aufnehmen zu können und behalte mir weitere Mitteilungen darüber vor.

---

Im Anschluss an obige Arbeit möchte ich noch einige Beobachtungen und Versuche mitteilen, die ich gelegentlich an Eiweisskörpern machte. Veranlasst durch die Veröffentlichungen von Limbourg, van der Marck und Arthus über die Löslichkeitsverhältnisse von Fibrin in Lösungen von Neutralsalzen und in chloroformhaltigem Wasser, untersuchte ich Glycerin, das lange Zeit über Fibrin gestanden hatte. Das Glycerin wurde klar filtrirt, das Filtrat hatte eine schwach gelbliche Farbe, reagirte neutral und schied beim Kochen Eiweiss aus. Bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade zeigte es bei 52° C. eine Trübung, die beim Steigen der Temperatur zunahm und bei 56° flockig wurde. Die Flocken wurden abfiltrirt und die Flüssigkeit wiederum erwärmt. Es trat dann bei 64° wieder eine Trübung auf, die bei 72° flockig wurde; doch war die Menge dieser Flocken geringer, als die der bei 56° entstandenen. Nachdem auch diese Flocken abfiltrirt waren, liess sich durch weiteres Erhitzen zum Sieden keine Coagulation mehr erzielen, auch nicht auf Zusatz von etwas Essigsäure. Trotzdem liess sich im Glycerin noch eine sehr geringe Menge von Eiweisskörpern durch die Biuretreaktion und mit dem Alménschen Reagens nachweisen, die demnach wohl unter die Albumosen zu rechnen sind.

Wurde das vom Fibrin abfiltrirte Glycerin dialysirt, so schied sich ein Teil der Eiweisskörper im Dialysatorschlauch ab, doch liessen sich auch nach dreitägigem Dialysiren noch die oben erwähnten Coagulationen beim Erwärmen erzielen.

Es scheint sich demnach Glycerin zu Fibrin ganz ähnlich zu verhalten wie die von Arthus angewandte einprocentige Fluornatriumlösung, die ebenfalls einen Teil des Fibrins löste und auch zwei Coagulationen bei 52—56° und 64—75° auftreten liess.

Einige weitere Versuche gingen dann dahin, die Wirkung von Glycerin auf Eiweiss in der Hitze festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden Albumen ovi siccum mit etwa der zwanzigfachen Menge wasserfreiem, krystallisiertem Glycerin (Sarg u. Sohn in Wien) in einem Kolben auf dem Sandbade erhitzt. Bei einer Temperatur von etwa 120° begannen von den auf dem Glycerin schwimmenden Eiweissmassen Blasen sich zu entwickeln und bei etwa 160° fand gelegentlich ein stärkeres Aufschäumen der ganzen Masse statt. Die dabei entweichenden Dämpfe reagirten stark alkalisch und es liess sich in ihnen Ammoniak nachweisen. Erhitzt wurde bis auf 175—180° etwa drei Stunden unter öfterem Umschütteln, wobei sich der grösste Teil des Eiweisses gelöst zu haben schien und die Flüssigkeit eine dunkelgelbbraune Farbe angenommen hatte. Es wurde nun filtrirt, die Filtration geschah rasch, so lange die Flüssigkeit heiss war, wurde aber mit zunehmender Abkühlung langsamer; das Filtrat war klar und reagirte schwach alkalisch. Etwa ein Drittel der ganzen Masse hatte bis zum andern Morgen das Filter passirt, der Rückstand bildete eine syrupöse Masse, mit Klumpen gequollenen Eiweisses vermischt. Das Filter wurde bei Seite gestellt und noch während mehrerer Tage tropfte eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von derselben Beschaffenheit wie das erste Filtrat ab. Dieses selbst war beim Abkühlen dickflüssiger geworden und zeigte eine dickere Consistenz als das angewandte Glycerin. Es war in Wasser klar und leicht löslich, die Lösung wurde beim Kochen nicht getrübt, wohl aber beim Kochen nach Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure. Mit Fehlingscher Lösung erfolgte keine Reduktion. Beim Sättigen der wässrigen Lösung des Glycerinfiltrates mit Kochsalz in Substanz erfolgte eine Ausscheidung (Protalbumosen), nach deren Entfernung durch Filtriren mit Kochsalz gesättigte Essigsäure eine weitere Fällung verursachte (Deuteroalbumosen).

Wurden in der Lösung alle Albumosen durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat entfernt, so erfolgte mit Tanninlösung noch ein Niederschlag, mit Ferrocyankalium und Essigsäure nicht mehr, so dass das Vorhandensein von Pepton im Sinne Kühnes angenommen werden muss.

Der beim ersten Erhitzen mit Glycerin gebliebene Filterrückstand wurde nochmals mit frischem Glycerin drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Auch jetzt trat keine völlige Lösung ein und im Filtrat liessen sich wiederum Albumosen und Pepton wie beim ersten Male nachweisen.

Auch diese letzten Versuche konnten nicht weiter fortgesetzt werden, doch hoffe ich auch sie späterhin weiter verfolgen zu können.

Für die freundliche Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit, sowie für die gütigst gewährte Erlaubnis, sie im Laboratorium der medizinischen Poliklinik anzufertigen, möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Müller meinen besten Dank aussprechen.

# Litteratur.


*Pavy*: Physiology of the Carbohydrates. London 1894.

*Landwehr*: Ueber Mucin, Metalbumin und Paralbumin. Zeitschrift f. phys. Chemie. B. VIII. S. 114.

Ueber ein neues Kohlehydrat (tierisches Gummi) im menschlichen Körper. Zeitschrift. f. phys. Chemie. B. VIII. S. 122.

Tierisches Gummi, ein normaler Bestandteil des menschlichen Harnes. Centralbl. f. d. med. Wiss. B. XXIII. S. 369.

Ueber die Bedeutung des tierischen Gummis. Pflügers Archiv f. d. ges. Phys. B. XXXIX. S. 193.

Zur Lehre von der Resorption der Fette. Zeitschrift f. phys. Chemie. B. IX. S. 361.

*O. Hammarsten*: Studien über Mucin uud mucinähnliche Substanzen. Pflügers Archiv f. d. ges Phys. B. XXXVI. S. 373.

*Loebisch*: Ueber Mucin aus der Sehne des Rindes. Zeitschr. f. phys. Chemie. B. X. S. 40.

*Schmiedeberg*: Ueber die chem. Zusammensetzung des Knorpels. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. B. XXVIII. S. 354.

*Salkowsky*: Zur Chemie des Albumens des Hühnereiweisses. Centralbl. f. d. med. Wissenschaft. 1893. S. 513 u. 706.

*C. Th. Mörner:* Ueber eine im Hühnereiweiss in reichlicher Menge vorkommende Mucoidsubstanz. Zeitsch. f. phys. Chemie. B. XVIII. S. 525.

*K. A. H. Mörner*: Reducirende Substanz aus dem Globulin des Blutserums. Centralbl. f. Physiologie. B. VII. S. 581.

*Baisch:* Ueber die Natur der Kohlehydrate des normalen Harns. Zeitschrift f. phys. Chemie. B. XIX. S. 339.

Nachtrag zu: „Ueber die Natur der Kohlehydrate des normalen Harns". Zeitschrift f. phys. Chemie. B. XX. S. 249.

*Flückiger*: Untersuchungen über die Kupferoxyd reducirenden Substanzen des normalen Harns. Zeitschrift. f. phys. Chemie. B. IX. S. 323.

*Liebermann*: Kritische Betrachtungen der Resultate einiger neueren Arbeiten über das Mucin. Biologisches Centralblatt VII. Nr. 2.

*Katharina Mitjukoff*: Ueber das Paramucin. Inaugural-Dissertation. Bern 1895.

---

*Limbourg:* Ueber die Lösung und Fällung von Eiweiskörpern durch Salze. Zeitschr. f. phys. Chemie. B. XIII. S. 450.

*Maurice Arthus:* Ueber das Fibrin. Archive de Physiologie. B. XXV. S. 392.

*Van der Marck:* Eiweissstudien. Nederl. Tydschrift f. Pharmacie V. S. 154.

# Lebenslauf.

Ich bin geboren am 29. September 1868 in Berne (Grossherzogthum Oldenburg) als Sohn des verstorbenen Schiffskapitäns Bernhard Weydemann und seiner Ehefrau, Anna Elisabeth, geb. Ibbeken.

Meine Vorbildung erhielt ich auf einer Elementarschule, dann auf dem Realgymnasium zu Vegesack (Bremen), das ich Ostern 1886 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Ich studirte darauf 2 Semester in Leipzig Naturwissenschaften. Ich musste dann krankheitshalber meine Studien auf ein Jahr unterbrechen und besuchte dann das Domgymnasium zu Merseburg, um das Reifezeugniss eines humanistischen Gymnasiums zu erlangen. Mit diesem verliess ich die Schule im Herbst 1889, studirte dann Medizin in Kiel bis Ostern 1891, in Halle a. S. im Sommersemester 1891, wo ich am 9. August vollständig das Physikum bestand. Im Wintersemester 1891—1892 genügte ich meiner Dienstpflicht mit der Waffe im Oldenburgischen Infanterie-Regiment Nr. 91 und setzte dann meine Studien in Marburg i. H. fort, wo ich am 9. Februar 1895 das ärztliche Staatsexamen beendete und am 22. Februar das Examen rigorosum bestand. Im folgenden Sommer war ich mit den Versuchen für die vorliegende Arbeit beschäftigt und leiste augenblicklich den Rest meiner aktiven Militärdienstzeit als einj.-freiw. Arzt im Magdeburgischen Füsilier-Regiment Nr. 36 in Halle a. S. ab.

Während meiner Studienzeit habe ich bei folgenden Herrn Professoren und Privatdozenten Vorlesungen, Curse und Kliniken besucht:

In Leipzig: Braune, His, Leuckart, Wislicenus.

In Kiel: Brandt, Fischer, Flemming, Hensen, Reincke, Graf v. Spee.

In Halle: Bernstein, Eisler, Grenacher, Zopf.

In Marburg: Ahlfeld, Barth, Barth, v. Büngner, Fränkel, von Heusinger, Hüter, Külz, Küster, Mannkopff, Marchand, H. Meyer, F. Müller, Tuczek, Uhthoff.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu grossem Danke verpflichtet.